

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月19日

出願番号
Application Number: 特願2002-334914
[ST. 10/C]: [JP2002-334914]

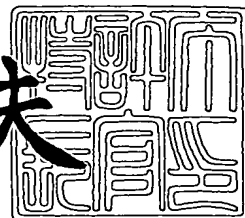
出願人
Applicant(s): 宇部興産株式会社



2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 MSP0211-01

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 15/08
B29C 47/06
H05K 3/38

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 勝木 省三

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 三井 秀則

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属薄膜付きポリイミドフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分を含む芳香族ポリイミドフィルムの表面を減圧プラズマ処理によってエッチング処理して金属との接着性を改善したポリイミドフィルム処理面に、重量割合で75/25～95/5のMoNi合金からなる下地金属層を用いた金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【請求項2】 下地金属層が、厚みが2～30nmである請求項1に記載の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【請求項3】 金属薄膜が、MoNi合金からなる下地金属層、次いでスパッタリングにより銅層を形成してあるいは直接に、銅メッキ層を形成したものである請求項1に記載の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【請求項4】 金属薄膜が、0.05～30μmの厚みの導電性金属層を有する請求項1に記載の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【請求項5】 芳香族ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミド層を中心層として有し、表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層であるポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層表面を減圧プラズマ処理してなり、処理面が網目構造の凸部を有する凹凸形状を有する請求項1に記載の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【請求項6】 線膨張係数（50～200℃）が5～25ppmで表面処理したポリイミドフィルムに導電性金属層を形成してなり、導電性金属層にレジスト層を設けてパターン化し、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によってポリイミド層表面の絶縁抵抗が $10^{10}\Omega$ 以上である導電性金属エッチング特性、および残部のレジストをアルカリエッチング液による処理によって下地金属層に異常が生じない耐アルカリエッチング液特性を有する金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【請求項7】 ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびフ

エニレンジアミン成分を含む芳香族ポリイミドフィルムの表面を減圧プラズマ処理によってエッチング処理して金属との接着性を改善したものである請求項6に記載の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【請求項8】導電性金属層が、ポリイミドフィルム処理面に重量割合で75/25～95/5のMoNi合金からなる下地金属層を用いて導電性金属層を形成したものである請求項6に記載の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は、金属薄膜付きポリイミドフィルムに関し、さらに詳しくは熱硬化性の接着剤等をまったく使用せずに直接金属薄膜を形成して回路形成工程における銅のエッチング液による処理およびレジストのアルカリエッチング液による処理により、銅箔を熱圧着により積層したポリイミドフィルムと同等の導電性金属エッチング特性および耐アルカリ性を有する金属薄膜付きポリイミドフィルムに関するものである。

この発明の金属薄膜付きポリイミドフィルムは、フレキシブル印刷回路基板、TABテープ、多層基板等に有用である。

【0002】

【従来の技術】

上記TABテープは、ポリイミドフィルムを熱硬化性の接着剤で銅箔と張合わせた複合材料が一般的である。しかし、使用できる接着剤の耐熱性が200℃以下であり、ハンダ工程等で高温にさらされる場合は使用できなかつたり、電気特性がポリイミドフィルムに比べ満足できないという問題があり、銅箔とポリイミドフィルムとの張合わせ複合材料としてはより耐熱性のあるものが期待されていた。また、この場合、銅箔の厚さに制限があり、薄い複合材料を製造できないという問題がある。すなわち、エッチングでファインパターンの回路を形成することが困難となり、一部の用途に適用できなくなる。

【0003】

その対策として接着剤を使用しないで、ポリイミドフィルム支持体に銅層が形

成されている「無接着剤型の複合材料」が提案されている。

しかし、ポリイミドフィルムは接着性が低いため、ポリイミドフィルムの接着性を改善するために種々の試みがなされている。例えば、デスミア処理やアルカリ処理等の湿式処理が挙げられるが、湿式処理後の洗浄を十分に行う必要があり金属薄膜を形成する前に十分な乾燥が必要なため、工程上不利でありコストも高くなる。また、表面改質処理としてコロナ放電処理等が知られているが、表面張力の改善には効果があるものの金属薄膜に対する十分な密着力は得られない。

【0004】

一方、ベースフィルムとして、剛性が高く、熱収縮率が小さく、低吸湿性のビフェニルテトラカルボン酸成分およびp-フェニレンジアミン成分を使用したポリイミドフィルムを基材として下地金属を蒸着・スパッタにより直接形成した二層フィルムが検討されている。しかし、前記のポリイミドフィルムはその特長である分子鎖の剛直性や面配向性のため、下地金属との剥離強度が小さいことが指摘されている。

【0005】

このため、ビフェニルテトラカルボン酸成分を使用したポリイミドフィルムにピロメリット酸成分を使用したポリイミドの薄層を設けた多層ポリイミドフィルムに金属膜を設けた金属膜付きポリイミドフィルムが提案された（特許文献1）。

しかし、具体的に開示のある金属膜付きポリイミドフィルムは、金属膜がクロム蒸着層上に銅蒸着層、次いで銅電解メッキ層を形成してなるもので、クロムから他の金属への変更が望まれている。

【0006】

また、ポリイミドフィルムに設ける下地金属として、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン及びマンガンから選ばれる少なくとも一種の金属よりなる第一の薄層、第一の薄層上に銅よりなる第二の薄層が提案された（特許文献2）。

しかし、具体的に開示のある金属膜付きポリイミドフィルムは、金属膜がチタンあるいはクロムなどの単一金属の蒸着層上に銅蒸着層、次いで銅電解メッキ

層を形成してなるものである。

【0007】

【特許文献1】

特開平6-124978号公報（第1頁）

【特許文献2】

特開平7-197239号公報（第1頁）

【0008】

しかし、この発明者らが検討した結果、公知の技術によってはポリイミドフィルムの高剛性、低熱収縮率および低吸湿性を確保しつつ、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によってポリイミド層表面の絶縁抵抗が大きく、レジストをアルカリエッチング液による処理後に下地金属層に異常が生じない耐アルカリ性を有する金属薄膜付きポリイミドフィルムを得ることは困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、ポリイミドフィルムの高剛性、低熱収縮率および低吸湿性を確保しつつ、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によってポリイミド層表面の絶縁抵抗が大きく、レジストをアルカリエッチング液による処理後に下地金属層に異常が生じない耐アルカリ性を有する金属薄膜付きポリイミドフィルムを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明者らは、特定のポリイミドフィルムと特定の放電処理と特定の下地金属とを組合せることによって、前記の目的が達成されることを見出し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分を含む芳香族ポリイミドフィルムの表面を減圧プラズマ処理によってエッチング処理して金属との接着性を改善したポリイミドフィルム処理面に、重量割合で75/25～95/5のMoNi合金からなる下地金属層を用いた金属薄膜付きポリイミドフィルムに関する。

【0011】

また、この発明は、線膨張係数（50～200℃）が5～25ppmで表面処理したポリイミドフィルムに導電性金属層を形成してなり、導電性金属層にレジスト層を設けてパターン化し、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によってポリイミド層表面の絶縁抵抗が $10^{10}\Omega$ 以上である導電性金属エッチング特性、および残部のレジストをアルカリエッチング液による処理によって下地金属層に異常が生じない耐アルカリエッチング液特性を有する金属薄膜付きポリイミドフィルムに関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) 下地金属層が、厚みが2～30nmである上記の金属薄膜付きポリイミドフィルム。
- 2) 金属薄膜が、MoNi合金からなる下地金属層、次いでスパッタリングにより銅層を形成してあるいは直接に、銅メッキ層を形成したものである上記の金属薄膜付きポリイミドフィルム。
- 3) 金属薄膜が、0.05～30 μ mの厚みの導電性金属層を有する上記の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【0013】

- 4) 芳香族ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミド層を中心層として有し、表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層であるポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層表面を減圧プラズマ処理してなり、処理面が網目構造の凸部を有する凹凸形状を有する上記の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【0014】

- 5) ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分を含む芳香族ポリイミドフィルムの表面を減圧プラズマ処理によってエッチング処理して金属との接着性を改善したものである上記の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

6) 導電性金属層が、ポリイミドフィルム処理面に重量割合で75/25~95/5のMoNi合金からなる下地金属層を用いて導電性金属層を形成したものである上記の金属薄膜付きポリイミドフィルム。

この明細書において、処理面が網目構造の凸部を有する凹凸形状を有しとは、処理面の少なくとも一部(0.1~90%)の凸部が網目構造であることを意味する。

【0015】

この発明におけるポリイミドフィルムは、好適にはビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分、特にp-フェニレンジアミン成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルム、特にビフェニルテトラカルボン酸成分およびp-フェニレンジアミン成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミド層を中心層として有し、片面あるいは両面の表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層である2層構造あるいは3層構造の多層ポリイミドフィルムが挙げられる。

【0016】

前記の多層ポリイミドフィルムとしては、好適には多層押出ポリイミドフィルムが挙げられる。

多層押出ポリイミドフィルムは、好適にはビフェニルテトラカルボン酸成分およびp-フェニレンジアミン成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液と主鎖中に屈曲性結合を有する芳香族ポリイミドの前駆体溶液とを多層押出法によって押出した後、得られた積層物を80~200℃の範囲内の温度で乾燥し、次いで熱300℃以上の温度、好ましくは300~550℃の範囲内の温度での熱処理段階を含む熱処理に付すことにより製造した主鎖中に屈曲性結合を有する芳香族ポリイミド層を表面に有する多層芳香族ポリイミドフィルムが挙げられる。前記の前駆体溶液はいずれも500~5000ポイズであることが好ましい。

【0017】

特に、高耐熱性の芳香族ポリイミドとして、10モル%以上、特に15モル%以上のビフェニルテトラカルボン酸成分と5モル%以上、特に15モル%以上の

p-フェニレンジアミン成分とから、重合およびイミド化によって得られる芳香族ポリイミドであることが、耐熱性、機械的強度、寸法安定性の点から好ましい。他の残部の（もし2種類のテトラカルボン酸二無水物および／またはジアミンを使用する場合）芳香族テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物が、また芳香族ジアミンとしては4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

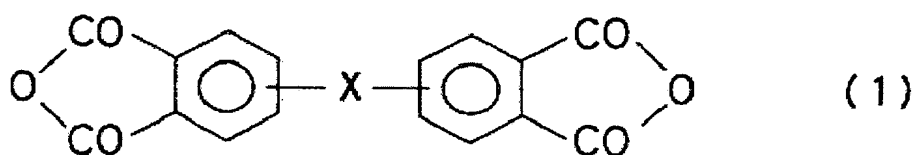
【0018】

上記の有機極性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタムのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホルアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、ピリジン、エチレングリコール等を挙げることができる。

【0019】

この発明における主鎖中に屈曲性結合を含む芳香族ポリイミドは、一般式(1)

【化1】

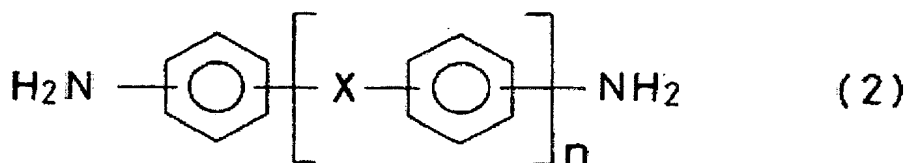


【0020】

(但し、XはO、CO、S、SO₂、CH₂、C(CH₃)₂から選ばれた基である。)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体、あるいは一般式(2)

【0021】

【化2】



【0022】

(但し、XはO、CO、S、SO₂、CH₂、C(CH₃)₂から選ばれた基であり、nは0～4の整数である。)

で示される芳香族ジアミン化合物の少なくとも一方を必須成分として使用した芳香族ポリイミドが好適である。

【0023】

前記一般式(1)の芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体としては、芳香族テトラカルボン酸、およびその酸無水物、塩、エステル等を挙げることができるが、特に、酸二無水物が好ましい。芳香族テトラカルボン酸としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル等を挙げることができる。それらを単独、あるいは混合物として使用できる。

【0024】

前記一般式(2)の芳香族ジアミン化合物として、一般式(2)で示される化合物が使用される場合には、芳香族テトラカルボン酸として、さらに3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸等を単独あるいは混合物として使用でき、さらに、上記一般式(1)の成分との混合物としても使用できる。

【0025】

前記一般式(2)で示される芳香族ジアミン化合物としては、好適には4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系ジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のジフェニルアルキレン系ジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン系ジアミン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン等のビス(アミノフェノキシ)ベンゼン系ジアミン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル等のビス(ア

ミノフェノキシ) ビフェニル系ジアミン、ビス [(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン等のビス [(アミノフェノキシ) フェニル] スルホン系、等を挙げることができる、それらを単独あるいは混合物として使用できる。

【0026】

芳香族テトラカルボン酸化合物として、一般式 (1) で示される化合物が使用される場合には、ジアミン化合物として、さらに、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン等のベンゼン系ジアミン、ベンチジン、3, 3'-ジメチルベンチジン等のベンチジン類等を単独、あるいは混合物として使用でき、さらに上記一般式 (2) のジアミン成分との混合物としても使用できる。

【0027】

この発明において、ポリイミドフィルムは、線膨張係数 (MD、TDのいずれも、通常はMD値を表示、50～200℃) が5～25 ppm、特に12～20 ppmであることが好ましい。

また、ポリイミドフィルムは、熱収縮率 (200℃×2時間) が0.1%以下であることが好ましい。

この発明において、ポリイミドフィルムが前記の特性を有することによって、ファインパターン化および薄肉化が求められるフレキシブル絶縁基板として好適である。

【0028】

また、ポリイミドフィルムの厚さは、7～100 μm 、特に7～50 μm 、その中でも10～50 μm が好ましい。また、多層ポリイミドフィルムの場合、主鎖中に屈曲性結合を含む芳香族ポリイミド層の厚さ (単層) は0.1～10 μm 、特に0.2～5 μm であり、残部が高耐熱性の芳香族ポリイミド層であることが好ましい。

【0029】

この発明においては、前記のビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分を含む芳香族ポリイミドフィルムの表面、好適には高耐熱性の芳香族ポリイミドの層を中心層として有し、表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔

軟性ポリイミド層である多層ポリイミドフィルムの柔軟性ポリイミド表面を減圧プラズマ放電処理してフィルム表面をエッチングするなどして表面処理することが必要である。

特に、多層ポリイミドフィルムと減圧プラズマ放電処理によるフィルム表面のエッチングとの組み合わせによって、処理面に網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成することができる。

【0030】

前記の減圧プラズマ放電処理で使用するガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe、N₂、CF₄、O₂などの単体あるいは混合ガスが挙げられる。なかでもArは安価でフィルム表面の処理効果が良好であり好ましい。圧力は0.3～50Pa、特に0.3～30Paが好適である。温度は通常室温でよく、必要であれば-20～20℃前後で冷却してもよい。

この発明においては減圧プラズマ放電処理が必要であり、常圧プラズマ放電処理やコロナ放電処理によっては、目的とする剥離強度の大きい金属薄膜付きポリイミドフィルムを得ることが困難である。

【0031】

この発明の方法において、前記のビフェニルテトラカルボン酸成分およびフェニレンジアミン成分を含むポリイミドフィルムの表面を減圧プラズマ放電処理によりエッチングした後連続して、あるいは減圧プラズマ放電処理後一旦大気中に置いた後プラズマスクリーニング処理によって清浄化した後、蒸着法によって金属薄膜を形成してもよい。

この発明における放電処理ポリイミドフィルムは、処理面が網目構造の凹凸（粗さRa：平均粗さ）が0.03～0.1μm、特に0.04～0.08μmの網目の構造となっているものが好ましい。

【0032】

この発明における金属薄膜としては、重量割合（Mo/Ni）で75/25～95/5のMoNi合金からなる下地金属層を用いたもので、好適には下地金属層の厚みが2～30nmであり、MoNi合金からなる下地金属層にスパッタリングにより銅層を形成してあるいは直接に、銅メッキ層を形成した少なくとも2

層の金属薄膜が挙げられる。

また、前記の少なくとも 2 層の金属薄膜として、上記の 2 層の金属蒸着層に金属メッキ層として電解メッキ、または無電解メッキおよび電解メッキを設けた金属層が挙げられる。

この発明における金属薄膜は、好適には $0.05 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚みの導電性金属層を有する。

【0033】

この発明において、金属蒸着または金属蒸着と金属メッキ層とで導電性金属層を形成するための金属を蒸着する方法としては真空蒸着法、スパッタリング法などの蒸着法を挙げることができる。真空蒸着法において、真空度が、 $10^{-5} \sim 1 \text{ Pa}$ 程度であり、蒸着速度が $5 \sim 500 \text{ nm/秒}$ 程度であることが好ましい。スパッタリング法において、特に DC マグネットスパッタリング法が好適であり、その際の真空度が 13 Pa 以下、特に $0.1 \sim 1 \text{ Pa}$ 程度であり、その層の形成速度が $0.05 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 程度であることが好ましい。得られる金属蒸着膜の厚みは 10 nm 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以下であり、そのなかでも $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この上に好適には金属メッキにより肉厚の膜を形成することが好ましい。その厚みは、約 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

【0034】

前記の金属薄膜としては、種々の組み合わせが可能である。金属蒸着膜として下地層と表面蒸着金属層を有する 2 層以上の構造としてもよい。

この発明において、下地層としては、重量割合で $75/25 \sim 95/5$ の Mo Ni 合金からなる下地金属を用いることが適当である。Mo Ni 合金には Mo および Ni 以外の金属を含有しないものが好ましいが、発明の効果を損なわない範囲であれば少量の、好適には合計で 40 重量%以下、特に 30 重量%以下の他の金属、例えばパラジウム、クロム、チタン、鉄、銅、コバルトなどの金属を含んでもよい。

【0035】

前記の下地層の Mo Ni 合金中の Mo の割合 ($\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Ni})$) が 75 重量%より少ないと銅のエッチング液による下地金属層の除去が不完全となる場合が

あり、線間の絶縁抵抗が不十分となる場合がある。また、MoNi合金中のMoの割合 ($\text{Mo} / (\text{Mo} + \text{Ni})$) が95重量%より多いと、銅のエッチング液による下地金属層除去は問題ないが、その後のレジストマスクの剥離に一般的に使用されるアルカリ溶液により下地金属層がエッチングされ、微細な配線を形成する場合には銅のパターン配線が剥離してしまう場合があり、発明の目的を達成することができない。

【0036】

また、前期の表面蒸着層としては銅、銅合金が挙げられる。蒸着層上に設ける金属メッキ層の材質としては、銅、銅合金、銀等、特に銅が好適である。金属メッキ層の形成方法としては、無電解メッキ法および電解メッキ法のいずれでもよい。また、真空プラズマ放電処理したポリイミドフィルムの片面に、前記のMoNi合金下地金属層を形成し、その上に中間層として銅または銅合金の蒸着層を形成した後、銅の無電解メッキ層を形成し（無電解メッキ層を形成することは発生したピンホールをつぶすのに有効である。）、あるいは、金属蒸着層の厚みを大きくして、例えば0.1～1.0 μm として銅などの無電解金属メッキ層を省略し、表面層として電解銅メッキ層を形成してもよい。

【0037】

また、この発明において、放電処理ポリイミドフィルムにレーザー加工、機械加工あるいは湿式法によって穴あけ加工した後、2層の金属蒸着層または2層の金属蒸着層および金属メッキ層を形成してもよい。

この発明において、金属薄膜層の厚みは、蒸着用ターゲット金属の均一部分を用いたり、電気メッキの外周部（厚くなる）を除いたりして、5%以内の均一にすることができる。

また、この発明の金属薄膜付きポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの片面に2層の金属薄膜を形成し、他の面に熱伝導性を改良するために金属（例えば前記の金属）を使用して金属蒸着層あるいはセラミック蒸着層を形成したものであってもよい。

【0038】

この発明の金属薄膜付きポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの高剛性

、低熱収縮率、寸法安定性および低吸湿性を確保しつつ、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によって下地金属層を含めて金属層を容易に除くことが可能でありポリイミド層表面の絶縁抵抗が大きく、レジストをアルカリエッチング液による処理後でもポリイミド層と下地金属層との接着が十分でありアルカリエッチング液の染み込みが生じるなどの異常が生じない耐アルカリ性を有し、フレキシブル印刷回路基板、TABテープ、多層基板等に好適に使用することができる。

【0039】

【実施例】

以下にこの発明の実施例を示す。以下の各例において部は重量部を示し、各例の測定は以下に示す試験方法によって行った。

フィルム表面状態：SEMにより50000倍にて観察し、網目構造の有無を確認した。

フィルム厚み：柔軟性ポリイミド層と高耐熱性ポリイミド層の厚みを、各々断面を光学顕微鏡により測定した。

【0040】

参考例1

N, N-ジメチルアセトアミド中でp-フェニレンジアミンと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを重合して、濃度18%の芳香族ポリアミック酸の溶液（ポリアミック酸A溶液）を得た。この溶液の回転粘度は1600ポイズであった。

【0041】

参考例2

N, N-ジメチルアセトアミド中で4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを重合して、濃度18%の芳香族ポリアミック酸の溶液（ポリアミック酸B溶液）を得た。この溶液の回転粘度は1500ポイズであった。

【0042】

実施例1

ポリアミック酸A溶液とポリアミック酸B溶液とを3層押出ダイスから平滑な金属性支持体の上面に押出して流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルム（自己支持性フィルム、揮発物含有量：36重量%）を形成し、その固化フィルムを支持体から剥離した後、加熱炉で200℃から450℃まで徐々に昇温して、溶媒を除去すると共にイミド化して、3層の芳香族ポリイミドフィルムを得た。

この多層ポリイミドフィルムは、柔軟性ポリイミド層／高耐熱性ポリイミド層／柔軟性ポリイミド層の厚みが3μm／32μm／3μmの厚み構成であった。

また、この多層ポリイミドフィルムは、引張弾性率（MD）が7.48GPa、線膨張係数（50～200℃）が16.6ppm、熱収縮率（200℃×2時間）が0.1%以下であった。

この多層ポリイミドフィルムについて以下の条件で処理を行った。

【0043】

処理1：減圧プラズマ処理によるフィルム表面エッチング

減圧プラズマ処理装置内にポリイミドフィルムを設置後、0.1Pa以下に減圧後、Arガスを導入しAr=100%、圧力=0.67Pa、パワー=300W（13.56MHz）にて10分処理を行った。

処理後の多層ポリイミドフィルムは、表面粗さ（Ra）が0.04μmの網目構造を有するものであった。

【0044】

処理2：NiMo下地層形成

スパッタリング装置に処理1のポリイミドフィルムを設置、フィルム表面のクリーニングを目的に 2×10^{-4} Pa以下の真空中に排気後、Arを導入し、0.67Paとした後、ポリイミドフィルムが接した電極に13.56MHzの高周波電力300Wで1分間処理した。その後、再び 2×10^{-4} Pa以下の真空中に排気後、Arを導入し、0.67Paとした後にMo/Ni=94.2/5.8（重量比）となるターゲットを用いて、DCスパッタにより5nmの厚みでMo/Ni=94.2/5.8（重量比）のニッケルモリブデン合金薄膜を形成した。

【0045】

処理3：銅膜形成

処理2に連続して、Ar 0.67Pa雰囲気にてDCスパッタリングにより、Cu薄膜を300nm形成し、大気中に取り出した。

さらに、酸性硫酸銅溶液を用いて電解メッキを行い、金属膜が15 μ mとなるように銅メッキを施した。

なお、酸性硫酸銅電解メッキは、アルカリ脱脂－水洗－酸洗－メッキ処理の手順、電流値が1A/dm²（5分）次いで4.5A/dm²（20分）にて行った。

【0046】

得られた下地金属として5nmの厚みでMo/Ni=94.2/5.8（重量比）のニッケル－モリブデン合金層を有する、銅蒸着層厚み300nm、銅電解メッキ層厚み15 μ mの金属膜厚み15 μ mの金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、以下の測定方法により評価した。

測定1：下地層エッチングの状態評価

処理2で得られた下地金属層付きポリイミドフィルムを用いて、IPCテストボードパターン（IPC-B-25）の楕型Aパターンを作製し、塩化第2鉄水溶液（40℃）、または塩化第2銅水溶液（28℃）にてエッチング後、アセトンにてレジストを剥離し、常態（条件：23℃、40%RH）での絶縁抵抗表面絶縁抵抗を測定した。

【0047】

測定2：下地層エッチング速度（エッチングレート）の測定

処理2'（処理2においてMoNi下地金属層を0.3 μ mの厚みに形成）により下地金属層を形成し、取り出し、塩化第2鉄水溶液（40℃）、または塩化第2銅水溶液（28℃）にて浸漬・エッチングを行い、ベースであるポリイミドが露出した時点までの時間を計測した。

【0048】

測定3：耐アルカリ性評価

処理1、処理2および処理3により金属薄膜を形成した金属薄膜付きポリイ

ミドフィルムに、レジストを使って3mm幅×200mm長さのパターンにエッチングし、レジスト層を剥離するため水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 2重量%、50℃)に5分、10分、20分と浸漬した。時間経過とともに色が変わりダメージが生じるので、パターン裏面より顕微鏡でダメージ量として端部からの変色量を測定した。

【0049】

得られた結果を以下に示す。

以下において、◎は秀、○は良、△はやや良、×は不良を示す。

測定1：下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第2鉄： $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

塩化第2銅： $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

測定2：下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第2鉄： $10.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 、塩化第2銅： $1.0 \mu\text{m}/\text{分}$

エッチングレート比(下地/銅)

塩化第2鉄：1.9、塩化第2銅：0.2

測定3：耐アルカリ性評価

5分後： $0 \mu\text{m}$ 、10分後： $0 \mu\text{m}$ 、20分後： $0 \mu\text{m}$ 、判定：◎

総合評価：合格

【0050】**実施例2**

下地金属として、MoとNiとの割合(重量比)を88.4/11.6に変えた他は実施例1と同様にして、5nmの厚みでMo/Ni=88.4/11.6(重量比)のニッケル-モリブデン合金層を有し、銅蒸着層厚み300nm、銅電解メッキ層厚み $15 \mu\text{m}$ の金属膜厚み $15 \mu\text{m}$ の金属薄膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、評価した。

【0051】

得られた結果を以下に示す。

測定 1: 下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第 2 鉄: $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

塩化第 2 銅: $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

測定 2: 下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第 2 鉄: $30.0 \mu\text{m}/\text{分}$ 、塩化第 2 銅: $6.0 \mu\text{m}/\text{分}$

エッチングレート比 (下地/銅)

塩化第 2 鉄: 5.5、塩化第 2 銅: 1.4

測定 3: 耐アルカリ性評価

5 分後: $0 \mu\text{m}$ 、10 分後: $0 \mu\text{m}$ 、20 分後: $0 \mu\text{m}$ 、判定: ◎

総合評価: 合格

【0052】

実施例 3

下地金属として、Mo と Ni との割合 (重量比) を $76.6/23.4$ に変えた他は実施例 1 と同様にして、 5 nm の厚みで $\text{Mo}/\text{Ni} = 76.6/23.4$ (重量比) のニッケル-モリブデン合金層を有し、銅蒸着層厚み 300 nm 、銅電解メッキ層厚み $15 \mu\text{m}$ の金属膜厚み $15 \mu\text{m}$ の金属薄膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、評価した。

【0053】

得られた結果を以下に示す。

測定 1: 下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第 2 鉄: $1.7 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

塩化第 2 銅: $1.7 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

測定 2: 下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第2鉄: 30.0 μm /分、塩化第2銅: 6.0 μm /分

エッチングレート比 (下地/銅)

塩化第2鉄: 5.5、塩化第2銅: 1.4

測定3: 耐アルカリ性評価

5分後: 0 μm 、10分後: 0 μm 、20分後: 0 μm 、判定: ◎

総合評価: 合格

【0054】

実施例1～3の金属膜付きポリイミドフィルムは、常態における90°剥離強度がいずれも1.8 kgf/cm、150℃で168時間の熱処理後の90°剥離強度がいずれも0.5 kgf/cmであり、下地金属組成には影響を受けず十分な剥離強度を示した。

【0055】

実施例4

ポリアミック酸A溶液を平滑な金属性支持体の上面に押出して流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルム（自己支持性フィルム、揮発物含有量: 36重量%）を形成し、その固化フィルムを支持体から剥離した後、加熱炉で200℃から450℃まで徐々に昇温して、溶媒を除去すると共にイミド化して、単層の芳香族ポリイミドフィルムを得た。

この単層ポリイミドフィルムは、厚みが25 μm の厚み構成であった。

また、この単層ポリイミドフィルムは、引張弾性率 (MD) が9.4 GPa、線膨張係数 (50～200℃) が11 ppm、熱収縮率 (200℃×2時間) が0.1%以下であった。

このポリイミドフィルムを使用した他は実施例1と同様にして、下地金属として5 nmの厚みでMo/Ni = 94.2/5.8 (重量比) のニッケル-モリブデン合金層を有し、銅蒸着層厚み300 nm、銅電解メッキ層厚み15 μm の金属膜厚み15 μm の金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、評価した。

【0056】

得られた結果を以下に示す。

測定1: 下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第2鉄: $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

塩化第2銅: $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

測定2: 下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第2鉄: $10.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 、塩化第2銅: $1.0 \mu\text{m}/\text{分}$

エッチングレート比 (下地/銅)

塩化第2鉄: 1.9、塩化第2銅: 0.2

測定3: 耐アルカリ性評価

5分後: $0 \mu\text{m}$ 、10分後: $0 \mu\text{m}$ 、20分後: $0 \mu\text{m}$ 、判定: ◎

総合評価: 合格

【0057】

実施例5

ポリイミドフィルムとして実施例4で得られた単層ポリイミドフィルムを使用した他は実施例2と同様に、5nmの厚みでMo/Ni=88.4/11.6 (重量比) のニッケル-モリブデン合金層を有し、銅蒸着層厚み300nm、銅電解メッキ層厚み $15 \mu\text{m}$ の金属膜厚み $15 \mu\text{m}$ の金属薄膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、評価した。

【0058】

得られた結果を以下に示す。

測定1: 下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第2鉄: $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

塩化第2銅: $1.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

測定2: 下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第2鉄: $30.0 \mu\text{m}/\text{分}$ 、塩化第2銅: $6.0 \mu\text{m}/\text{分}$

エッチングレート比 (下地/銅)

塩化第2鉄：5.5、塩化第2銅：1.4

測定3：耐アルカリ性評価

5分後：0 μm 、10分後：0 μm 、20分後：0 μm 、判定：◎

総合評価：合格

【0059】

実施例6

ポリイミドフィルムとして実施例4で得られた単層ポリイミドフィルムを使用した他は実施例3と同様にして、5nmの厚みで $\text{Mo}/\text{Ni} = 76.6/23.4$ （重量比）のニッケル-モリブデン合金層を有し、銅蒸着層厚み300nm、銅電解メッキ層厚み15 μm の金属膜厚み15 μm の金属薄膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、評価した。

【0060】

得られた結果を以下に示す。

測定1：下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第2鉄： $1.7 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

塩化第2銅： $1.9 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

測定2：下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第2鉄：30.0 $\mu\text{m}/\text{分}$ 、塩化第2銅：6.0 $\mu\text{m}/\text{分}$

エッチングレート比（下地／銅）

塩化第2鉄：5.5、塩化第2銅：1.4

測定3：耐アルカリ性評価

5分後：0 μm 、10分後：0 μm 、20分後：0 μm 、判定：◎

総合評価：合格

【0061】

実施例4～6の金属膜付きポリイミドフィルムは、常態における90°剥離強度がいずれも1.0 kgf/cm、150℃で168時間の熱処理後の90°剥

離強度がいずれも 0.3 kgf/cm であり、下地金属組成には影響を受けず十分な剥離強度を示した。

【0062】

比較例 1

下地金属として、Mo 単独に変えた他は実施例 1 と同様にして、 5 nm の厚みでモリブデン層を有し、銅蒸着層厚み 300 nm 、銅電解メッキ層厚み $15 \mu\text{m}$ の金属膜厚み $15 \mu\text{m}$ の金属薄膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、評価した。

【0063】

得られた結果を以下に示す。

測定 1：下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第 2 鉄： $4.8 \times 10^{12} \Omega$ 判定◎

塩化第 2 銅： $4.1 \times 10^{12} \Omega$ 判定○

測定 2：下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第 2 鉄： $3.6 \mu\text{m/分}$ 、塩化第 2 銅： $0.2 \mu\text{m/分}$

エッチングレート比（下地／銅）

塩化第 2 鉄： 0.7 、塩化第 2 銅： 0.05

測定 3：耐アルカリ性評価

5 分後： 52 m 、10 分後： $76 \mu\text{m}$ 、20 分後： $135 \mu\text{m}$ 、判定：×

総合評価：不合格

【0064】

比較例 2

下地金属として、Cr と Ni との割合（重量比）を $20/80$ とした他は実施例 1 と同様にして、 5 nm の厚みで $\text{Cr/Ni} = 20/80$ （重量比）のクロム－ニッケル合金層を有し、銅蒸着層厚み 300 nm 、銅電解メッキ層厚み $15 \mu\text{m}$ の金属膜厚み $15 \mu\text{m}$ の金属薄膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属薄膜付きポリイミドフィルムについて、評価した。

【0 0 6 5】

得られた結果を以下に示す。

測定 1：下地層エッチングの状態評価

表面絶縁抵抗

塩化第 2 鉄：4. 4 × 1 0⁸ Ω 判定×

塩化第 2 銅：4. 4 × 1 0⁸ Ω 判定×

測定 2：下地層エッチングレートの測定

エッチングレート

塩化第 2 鉄：3 0. 0 μm/分、塩化第 2 銅：6. 0 μm/分

エッチングレート比（下地／銅）

塩化第 2 鉄：0. 0、塩化第 2 銅：0. 0

測定 3：耐アルカリ性評価

5 分後：0 μm、1 0 分後：0 μm、2 0 分後：0 μm、判定：◎

総合評価：不合格

【0 0 6 6】

【発明の効果】

この発明の金属薄膜付きポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの高剛性、低熱収縮率および低吸湿性を確保しつつ、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によってポリイミド層表面の絶縁抵抗が大きく、レジストをアルカリエッチング液による処理後に下地金属層に異常が生じない耐アルカリ性を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリイミドフィルムの高剛性、低熱収縮率および低吸湿性を確保しつつ、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によってポリイミド層表面の絶縁抵抗が大きく、レジストをアルカリエッチング液による処理後に下地金属層に異常が生じない耐アルカリ性を有する金属薄膜付きポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリイミドフィルム処理面に、重量割合で 7 5 / 2 5 ~ 9 5 / 5 の MoNi 合金からなる下地金属層を用いた金属薄膜付きポリイミドフィルム、および導電性金属層にレジスト層を設けてパターン化し、導電性金属層を銅のエッチング液による処理によってポリイミド層表面の絶縁抵抗が $10^{10} \Omega$ 以上である導電性金属エッチング特性、および残部のレジストをアルカリエッチング液による処理によって下地金属層に異常が生じない耐アルカリエッチング液特性を有する金属薄膜付きポリイミドフィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 4 9 1 4
受付番号	5 0 2 0 1 7 4 4 5 0 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 4 9 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 1 年 1 月 4 日

住所変更

住 所
氏 名

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
宇部興産株式会社